

2. W1996-04

**HEAT SHRINKABLE FILM**

**Patent number:** JP62201229  
**Publication date:** 1987-09-04  
**Inventor:** MIZUTANI TOMOJI; ISOZAKI HIDEO; FUKUSHIMA HITOSHI  
**Applicant:** KOHJIN CO  
**Classification:**  
- international: **B29C61/06; C08J5/18; B29K23/00; B29K105/02; B29L7/00; B29C61/06; C08J5/18; (IPC1-7): B29C61/06; B29K23/00; B29K105/02; B29L7/00; C08J5/18**  
- european:  
**Application number:** JP19860044170 19860303  
**Priority number(s):** JP19860044170 19860303

Report a data error here

**Abstract of JP62201229**

**PURPOSE:**To obtain a heat shrinkable film being reduced in thickness irregularity, enhanced in orientation efficiency and excellent in heat shrinkability at low temp., by specifying an ethylenic polymer. **CONSTITUTION:**An ethylenic polymer composition, which contains one or more kind of a linear copolymer of ethylene and alpha-olefin and of which the heat absorbing area equal to or less than temp. 10 deg.C lower than m.p. (heat absorbing main peak) in a melting curve of said copolymer of copolymer mixture due to a differential scanning calorimeter (hereinafter referred to as DSC) occupies 55% or more of a total heat absorbing area, is subjected to melt extrusion and solidified under cooling to obtain a film which is, in turn, biaxially stretched by 2 times or more to form a heat shrinkable film of which the area shrinking ratio of 20% or more at 90 deg.C and the thickness irregularity is 20% or less. As alpha-olefin, there are butene-1 and pentene-1 etc. and the pref. content of alpha-olefin is 0.5-10mol%. If the condition such that the heat absorbing area equal to or less than temp. 10 deg.C lower than m.p. in the melting curve of the resin to be used occupies 55% or more of the total heat absorbing area is not satisfied, no uniformity of stretching is obtained and, if stretching temp. is raised in order to obtain uniformity, the lasting stability of stretching is damaged.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-201229

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)9月4日

B 29 C 61/06  
 C 08 J 5/18  
 // B 29 K 23:00  
 105:02  
 B 29 L 7:00

CES

7446-4F  
 7258-4F

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 熱収縮性フィルム

⑭ 特 願 昭61-44170

⑮ 出 願 昭61(1986)3月3日

⑯ 発 明 者 水 谷 友 二 八代市興国町3-20  
 ⑯ 発 明 者 磯 崎 秀 生 八代市横手町1660-1  
 ⑯ 発 明 者 福 島 仁 志 八代市興国町1-3  
 ⑰ 出 願 人 株 式 会 社 興 人 東京都港区新橋1丁目1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱収縮性フィルム

## 2. 特許請求の範囲

1. エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体の1種又は2種以上を含み、この共重合体又は共重合体混合物の示差走査熱量計(以下DSCと略す)の測定による融解曲線について、融点(吸熱メインピーク)より10℃低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の55%以上であるエチレン系重合体組成物を溶融押出しし冷却固化して得られるフィルムを縦横それぞれ2倍以上延伸して得られる90℃における面積収縮率が20%以上であり、厚みムラが20%以下である熱収縮性フィルム。

2.  $\alpha$ -オレフィンがブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1の群より選ばれた1種以上である特許請求の範囲第1項記載の熱収縮性フィルム。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

(1)

本発明は収縮包装材料に関するもので、より詳細には特定のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を主とする組成物を原料とし、低温収縮性に優れ、厚みムラが小さいプラスチック包装フィルムに関するものである。

## (従来の技術)

従来熱収縮性フィルムとしてはポリ塩化ビニル、ポリプロピレン2軸延伸フィルム、ポリエチレン系フィルムなどが知られている。このうちポリエチレン系フィルムは丸ダイより押出されたチューブをそのまま気体の圧力によってフローアップする謂ゆるインフレーション法により製造されるものであり、安価であること、ヒートシール部の強度が大きいことなどの特徴から収縮包装用途に広く使用されている。

## (発明が解決しようとする問題点)

インフレ法により製造されるポリエチレン系熱収縮フィルムはその製法から有効な分子配向が行なわれていない為、フィルム強度が小さく伸びが大きく融点近い温度でないと高い収縮率を示さず、

(2)

諸特性は必ずしも満足のゆくものではない。

かかる欠点を改良すべくポリエチレン系フィルムに電離性放射線を照射して分子間架橋を生ぜしめた後加熱延伸する方法によつた謂ゆる照射ポリエチレンフィルムは、延伸による配向効果が認められ強度は大きく伸度は小さくなるなどの改良はあるもののヒートシール性が悪いこと、屑の回収が出来ないこと、放射線処理によるコストアップが免れ難いなどの欠点を持つ。

本発明者らは、ポリエチレン系収縮フィルムについて原料面技術面より種々検討を加え、ヒートシール性や耐衝撃性等のポリエチレン系フィルムの優れた特性を生かしたまま、延伸配向により熱収縮性を改良したポリエチレン系熱収縮フィルム及びその製法を見い出した。(特公昭57-36,142)

この発明によつて得られるフィルムは謂ゆるインフレーションフィルムと異なり融点以下でも収縮包装するのに必要な収縮率と収縮応力を発現し、被包装物に密着する良好な収縮包装性をもつものであるが、延伸チューブの安定性延伸の均一性が

(3)

体であり、1種単独であるか2種以上の混合物であることができる。エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとしてはブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4メチルペンテン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1などがある。これらの共重合は、いわゆるチーグラナーナッタ型触媒を使った低中圧法によつて行なうことが出来、これらの製造法については、特公昭50-32270、49-35345、特開昭55-78004、特開昭55-86804、特開昭54-154488などに開示される技術によることが出来る。 $\alpha$ -オレフィンの含量は0.5~10モル%の範囲が好ましい。

更に本発明の目的に支障をきたさない範囲であれば高圧法ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体等々を混合使用することが出来る。

又、滑剤、プロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤等の添加剤が、それぞれの有効な作用を具備させる目的で適宜使用されるのは当然である。

(5)

必ずしも満足ゆくものでなく、厚みムラが大きい欠点を持つと共に、延伸配向効果が十分に成り難くこの為低温での収縮特性に難を残していた。(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、延伸配向効果を大きくすると共に、延伸の安定性均一性を向上させるべく鋭意検討した結果、エチレン系重合体を特定することによつて本発明に到達した。

即ち本発明は、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの線状共重合体の1種又は2種以上を含み、この共重合体又は共重合体混合物のDSCの測定による融解曲線について融点(吸熱メインピーク温度)より10℃低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の55%以上であるエチレン系重合体組成物を溶融押出しし、冷却固化して得られるフィルムを縦横それぞれ2倍以上延伸して得られる90℃における面積収縮率が20%以上であり厚みムラが20%以下である熱収縮性フィルムである。

本発明に用いられるエチレン系重合体組成物の主な樹脂はエチレン- $\alpha$ -オレフィン線状共重合

(4)

本発明に使用する樹脂は、前記のポリエチレン系重合体組成物であつて示差走査熱量計の測定による融解曲線について融点(吸熱メインピーク)より10℃低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の55%以上である必要がある。この条件を満たさないものは、延伸の均一性が容易に得られず、均一性を得る為延伸温度を高くすると延伸の持続安定性が損われるばかりでなく、延伸配向効果の発現が少なく、低温での収縮性能が十分でなくなる。この条件を満たすものは融点以下10℃よりも低温で、特別の狭い温度勾配の範囲に限定しなくても均一かつ安定した延伸が可能であるばかりでなく、延伸配向効果が大きく90℃における面積収縮率が20%以上であり厚みムラが20%以下である実用性に優れた熱収縮性フィルムが得られる。

ここで述べた示差走査熱量計による測定には、試料6~8mgをアルミパンに封入し、窒素気流下にて190℃まで昇温しこの温度で1時間保持し、次いで約10℃/minで室温まで冷却したのち昇

(6)

温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、感度  $25\text{ mV}/\text{sec}$  で得た融解曲線を用いるものである。

本発明に用いられる延伸用原反フィルムの製造及び延伸は公知の方法で行なうことができるが、以下管状製膜・延伸の場合を例に挙げ、詳しく説明する。

まず、前記の特定範囲の樹脂を加熱溶融し、混練し、チューブ状に押出し、冷却固化して原反とする。

得られたチューブ状原反を例えば第1図で示すようなチューブラー延伸装置に供給し、有効な高度の配向が起る温度域、例えば樹脂の融点以下  $10^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは  $20^{\circ}\text{C}$  よりも低い温度で、膨脹延伸して同時2軸配向を行なわしめる。延伸倍率は縦横同一でなくとも良いが良好な強度等の物性を得る為には縦横いずれの方向にも2倍以上、好ましくは2.5倍以上である。

延伸装置から取り出したフィルムは必要に応じてアニーリングすることが出来る。

以下本発明を実施例に基いて具体的に説明する。

(7)

#### 実施例 1.

$25^{\circ}\text{C}$  における密度  $0.9222\text{ g}/\text{cm}^3$ 、メルトインデックス  $0.8\text{ g}/10\text{ 分}$  のエチレン-ブテン-1共重合体であってDSCによる融解曲線について主ピーク温度が  $126^{\circ}\text{C}$  であり  $116^{\circ}\text{C}$  以下の吸熱面積が全吸熱面積の  $63.8\%$  であったエチレン系重合体を  $170\sim 230^{\circ}\text{C}$  で溶融混練し  $230^{\circ}\text{C}$  に保った環状ダイスより押出し、冷却水を循環している円筒状マンドレルの外表面を撓動させながら外側は水槽を通すことにより冷却して引取り、直径約  $66\%$  厚み  $250\mu$  のチューブ状未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを原反とし、これを第1図に示した2軸延伸装置に導き、 $95\sim 105^{\circ}\text{C}$  で縦横それぞれ4倍に延伸した。延伸されたフィルムはチューブ状アニーリング装置にて  $75^{\circ}\text{C}$  の熱風で10秒間アニーリングした後、室温に冷却し折り畳んで巻き取った。

延伸チューブの安定性は良好で延伸点の上下動やチューブの揺動もなく、又、ネッキングなどの不均一延伸状態も観察されなかった。

(9)

なお実施例中に示した測定項目は次の方法によった。

#### 1. 面積収縮率

縦横共  $10\text{ cm}$  の正方形に切り取ったフィルムを所定温度のグリセリン浴中に10秒間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{面積収縮率} = 100 - A \times B$$

但し、 $A$ 、 $B$  は浸漬後の縦横それぞれの長さ(単位は  $\text{cm}$ )を示す。

#### 2. 厚みムラ

接触型電子マイクロメーター(安立電気(株)製K306C型)を使用しフルスケール  $8\mu\text{m}$  で測定したチューブ円周方向のチャートについて最大値( $T_{\text{max}}$ )、最小値( $T_{\text{min}}$ )及び平均値( $T$ )を求め、次式より算出した。

$$\frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{T} \times 100$$

但し、 $T$  は、測定フィルムの  $10\text{ mm}$  間隔に相当するチャート位置から読み取った値の算術平均値。

(8)

得られた延伸フィルムは厚み  $16\mu$  で  $90^{\circ}\text{C}$  の面積収縮率は  $31.5\%$ 、厚みムラは  $15\%$  であった。このフィルムを用い直径  $15\text{ cm}$  厚さ約  $1\text{ cm}$  のピザパイを予備包装し  $110^{\circ}\text{C}$  の熱風が吹きつけている収縮トンネル中を約3秒間通過させた。びったりと密着した良好な包装状態となり、被包装物にも変化は認められなかった。

#### 実施例 2.

$25^{\circ}\text{C}$  における密度  $0.9177\text{ g}/\text{cm}^3$ 、メルトインデックス  $2.3\text{ g}/10\text{ 分}$  のエチレン-オクテン-1共重合体であってDSCによる融解曲線について主ピーク温度が  $121^{\circ}\text{C}$  であり、 $111^{\circ}\text{C}$  以下の吸熱面積が全吸熱面積の  $57\%$  であるエチレン系重合体を使用し、延伸温度を  $90\sim 100^{\circ}\text{C}$  とした他は実施例1と同様にして延伸した。

延伸点の上下動やチューブの揺動もなく、延伸チューブの安定性は良好で、又、不均一な延伸状態も観察されなかった。

得られた延伸フィルムは平均厚み  $16\mu$  で厚みムラは  $8\%$  であり  $90^{\circ}\text{C}$  の面積収縮率は  $27\%$  で

(10)

あった。このフィルムを用いて高さ75mm最大径40mmのポリスチレン製容器に充填された乳酸菌飲料を5個ずつ集積し予備包装し100℃の熱風収縮トンネル中を3秒間通過させた。

短い収縮時間にも拘らず良好な収縮包装状態となった。

### 実施例 3.

25℃における密度0.925g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス1.0g/10分のエチレン-4-メチルペンテン-1共重合体70重量%と25℃における密度が0.923g/cm<sup>3</sup>メルトインデックス0.8g/10分のエチレン-ブテン-1共重合体30重量%との熔融混合物であってDSCによる融解曲線について主ピーク温度が124℃であり、114℃以下の吸熱面積が全吸熱面積の58.8%であったエチレン系重合体組成物を170~230℃で熔融混練し、230℃に保った環状ダイスより押出し、冷却水を循環している円筒状マンドレルの外表面を摺動させながら外側は水槽を通すことにより冷却して引取り、直径約66mm厚み320μのチューブ

(11)

このような低い延伸温度では延伸チューブは揺動し、延伸部にはネッキング現象も見られた。延伸チューブの安定性を増すべく延伸温度を下げるとネッキングは激しくなり不均一さが増した。ネッキングを緩和すべく延伸温度を103~108℃に上げると延伸チューブの上下動・揺動はひどくなり安定性が悪くなった。

延伸温度103~108℃で得られた延伸フィルムは平均厚み16μで厚みムラは27%であり、90℃での面積収縮率は15.4%であった。

このフィルムは平面性が悪く、自動包装機での連続包装に適さなかった。又、実施例1と同条件での収縮工程においても皺、凹凸が多く良好な包装状態とならなかった。熱風温度を上げたり、収縮トンネルの通過時間を長くすることにより良好な包装状態が得られたが、この条件では被包装物の一部が熔融変形し商品価値が著るしく低下したものとなった。

### 比較例 2.

25℃における密度0.921、メルトインデックス

(13)

状未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを2軸延伸装置に導き95~105℃で縦4.3倍横3.8倍に延伸した後75℃で10秒間アニーリングし折り畳んで巻き取った。

延伸点の上下動やチューブの揺動もなく延伸チューブの安定性は良好で、又、ネッキング、縦割れなどの不均一延伸も観察されなかった。

得られたフィルムは平均厚み20μで厚みムラは10%であり90℃の面積収縮率は25.8%であった。このフィルムを用いて実施例1と同条件で収縮包装を行なった。密着状態良好な包装となり、被包装物にも変化は認められなかった。

### 比較例 1.

25℃における密度0.918g/cm<sup>3</sup>メルトインデックス1.0g/10分のエチレン-ブテン-1共重合体であってDSCによる融解曲線について主ピーク温度が120℃で、110℃以下の吸熱面積が全吸熱面積の49%であったエチレン系重合体を実施例1と同様な方法、条件で製膜・延伸・アニーリングした。

(12)

0.75g/10分のエチレン-ヘキセン-1共重合体60重量%と25℃における密度0.920メルトインデックス1.0g/10分のエチレン-オクテン-1共重合体40重量%との熔融混合物であってDSCによる融解曲線について主ピーク温度が127℃であり117℃以下の吸熱面積が全吸熱面積の50.4%であったエチレン系重合体組成物を実施例3と同様な方法条件で製膜延伸アニーリングした。

延伸部のネッキング現象は顕著であり、ネッキングを緩和すべく延伸温度を上げると延伸チューブの揺動がひどく安定した延伸状態は得られなかった。

延伸温度105~112℃で得られた延伸フィルムは平均厚み16μで厚みムラは23%であり90℃での面積収縮率は16.4%であった。

### (作用及び効果)

原料樹脂としてエチレンとα-オレフィンとの線状共重合体、又はそれらの混合物の内、示差走査熱量計による原料の融解時の融解曲線において、

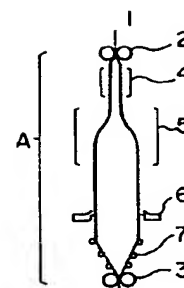
(14)

融点（吸熱メインピーク）より10℃低い温度以下の部分の吸熱面積が全吸熱面積の55%以上であるものを用いることにより、融点以下比較的低い温度で安定して延伸可能であり、その結果厚みムラは小さくなり、且配向効率が向上し、低温における熱収縮率がすぐれた収縮性フィルムを安定して製造することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に用いた設備の説明用断面図である。

第 1 図



A…延伸装置

- 1…未延伸フィルム
- 2…低速ニップロール
- 3…高速ニップロール
- 4…予熱器
- 5…主熱器
- 6…冷却エアーリング
- 7…折りたたみロール群

特許出願人 株式会社 興 人

(15)